

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0003489
Application Number

출원년월일 : 2003년 01월 18일
Date of Application JAN 18, 2003

출원인 : 한국화학연구원
Applicant(s) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY



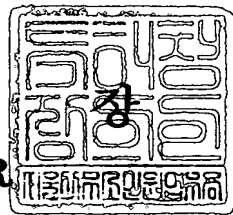
2003 년 07 월 25 일

특

허

청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.01.18
【발명의 명칭】	반응성 청색 염료
【발명의 영문명칭】	Reactive blue dyes containing a vinyl sulfone group
【출원인】	
【명칭】	한국화학연구원
【출원인코드】	3-1998-007765-1
【대리인】	
【성명】	허상훈
【대리인코드】	9-1998-000602-6
【포괄위임등록번호】	1999-004160-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오세화
【성명의 영문표기】	OH, Sea Wha
【주민등록번호】	431201-2029713
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 383-23
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김영석
【성명의 영문표기】	KIM, Young-Suk
【주민등록번호】	550804-1030211
【우편번호】	305-762
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 403-1303
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김진수
【성명의 영문표기】	KIM, Jinsoo
【주민등록번호】	610817-2162636

【우편번호】	305-707
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 160-1 한울아파트 105-1504
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김태경
【성명의 영문표기】	KIM,Tae Kyung
【주민등록번호】	631010-2108515
【우편번호】	305-755
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 135-903
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김순일
【성명의 영문표기】	KIM,Sun Il
【주민등록번호】	560920-1030539
【우편번호】	306-062
【주소】	대전광역시 대덕구 법2동 선비마을아파트 106-1705
【국적】	KR
【공지예외적용대상증명서류의 내용】	
【공개형태】	학술단체 서면발표
【공개일자】	2002.11.13
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 허상훈 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	15 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	3 항 205,000 원
【합계】	234,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관
【감면후 수수료】	117,000 원

【첨부서류】

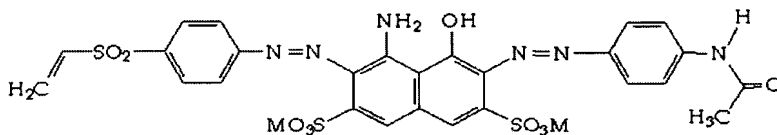
1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 공지에외적용대상(신규성상
실의예외, 출원시의특례)규정을 적용받 기 위한 증명서류_1
통

【요약서】

【요약】

본 발명은 반응성 청색 염료에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리아미드섬유, 특히 나일론의 고농도 검정색 염색 또는 날염에 효과적인 다음 화학식 1로 표시되는 반응성 청색 염료에 관한 것이다. 본 발명에 따른 청색 염료는 경제적인 염색공정을 통하여 높은 색수율, 반응성 및 고착율, 내광 및 세탁 견뢰도 등의 고품격 염색이 가능하도록 하며, 높은 직접성뿐만 아니라 미고착 염료에 대한 우수한 세정성을 지닌다.

【화학식 1】



상기 화학식 1에서, M은 수소원자 또는 알칼리금속원자를 나타낸다.

【색인어】

반응성, 청색 염료

【명세서】

【발명의 명칭】

반응성 청색 염료{Reactive blue dyes containing a vinyl sulfone group}

【발명의 상세한 설명】

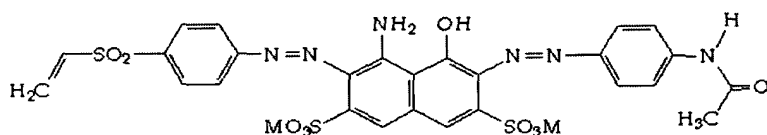
【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 반응성 청색 염료에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리아미드섬유, 특히 나일론의 검정색 염색 또는 날염에 효과적인 다음 화학식 1로 표시되는 반응성 청색 염료에 관한 것이다.

<2> [화학식 1]

<3>



<4> 상기 화학식 1에서, M은 수소원자 또는 알칼리금속원자를 나타낸다.

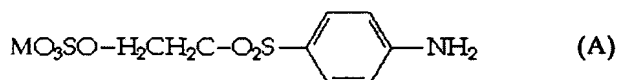
<5> 폴리아미드섬유, 특히 나일론 섬유는 스포츠 의류의 소재로 각광을 받고 있다.

나일론 섬유의 염색 또는 날염에는 주로 산성염료를 사용하고 있다. 그러나 산성염료를 사용하여 고농도 염색을 할 경우 세탁 견뢰도가 떨어지고, 이 문제를 해결하기 위하여 일반적으로 고착제 처리를 하는데 이는 비용부담과 함께 축감 불량을 일으킨다.

높은 광 견뢰도를 위하여 사용되는 금속착물 산성염료는 중금속 오염문제 때문에 대체염료의 개발이 요구되는 상황이다.

<6> 현재까지 알려진 반응성 청색 염료로서, 다음 화학식 A로 표시되는 4-아미노페닐-β-설페이트에틸설펜을 디아조화하여 H-산유도 디스아조 단일반응기형 청색 염료를 제조한 예[일본특허출원 소32-15299호]가 보고되어 있다.

<7>

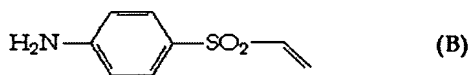


<8> 상기에서, M은 수소원자 또는 알칼리금속원자를 나타낸다.

<9> 그러나, 4-아미노페닐-β-설페이트에틸설펜기가 치환된 단일반응기형 청색 염료는 수용성 반응기 치환에 따른 높은 수용해도로 인하여 다량의 염을 사용한 염색에 의해 염료를 분리 회수하게 되는데, 이러한 방법은 염료와 염 농도가 높은 폐수를 발생시킨다. 이 염료를 사용하여 염색을 할 경우에는 염료의 직접성이 감소되어 염착율이 저하되고 미고착 염료는 진한 농도의 염색폐수를 발생시키므로 폐수처리 비용 상승을 유발한다. 또한 작업자의 건강과 염색공정 자동화 요구로 액화염료에 대한 수요가 증가함에 따라 안정한 액화염료를 만들기 위해 염의 함량이 낮은 고농도의 염료가 필요하다.

<10> 또 다른 청색 염료로서, 다음 화학식 B로 표시되는 4-아미노페닐-비닐설펜이 치환된 염료가 공지되어 있다[Ho Jung Cho and D. M. Lewis, *Coloration Technology*, 2002, 116, 198~204).

<11>



<12> 상기 화학식 B로 표시되는 4-아미노페닐-비닐설펜 반응기가 치환된 염료는 상기 화학식 A로 표시되는 4-아미노페닐-β-설페이트에틸설펜 반응기가 치환된 염료에 비하여 물에 대한 용해도가 상대적으로 낮아 보다 염색이 용이하다는 장점이 있다. 실제로

상기 화학식 B로 표시되는 4-아미노페닐-비닐설폰을 반응기로 포함하는 반응성 염료의 합성과정에서 수행하는 분리공정의 경우, 따로 염을 추가하지 않으므로 폐수의 염 농도를 낮출 수 있었다. 또한, 이러한 방법으로 얻어진 염료는 보다 적은 양의 염을 포함하는 고순도의 염료를 얻을 수 있어서 염색폐수의 염 농도를 줄일 수 있으며, 액화염료를 만들기 위한 탈염 과정도 보다 용이해지는 장점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<13> 본 발명자들은 폴리아미드 섬유의 염색 또는 날염용 반응성 염료로서 높은 직접성 뿐만 아니라 미고착 염료에 대한 우수한 세정성을 갖추고 있고, 높은 색수율, 반응성 및 고착율을 제공하는 새로운 반응성 염료 개발에 관심을 갖고 연구를 수행하였다. 그 결과 H-산을 염료의 중심모체로 하고, 그 양쪽에 각각 페닐라디칼 디아조체 구체적으로는 4-아미노페닐-비닐설폰 라디칼과 4-아세트아미노페닐 라디칼이 도입된 신규의 반응성 청색 염료를 합성함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

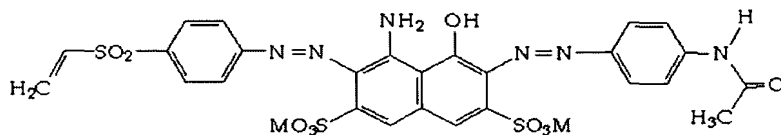
<14> 따라서 본 발명은 위에서 기술한 조건들을 만족시키고 내광 견뢰도와 세탁 견뢰도가 우수하여 고농도 염색이 가능하도록 하는 신규의 반응성 청색 염료와 이의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<15> 본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 반응성 청색 염료와 이의 제조방법을 그 특징으로 한다 :

<16> [화학식 1]

<17>



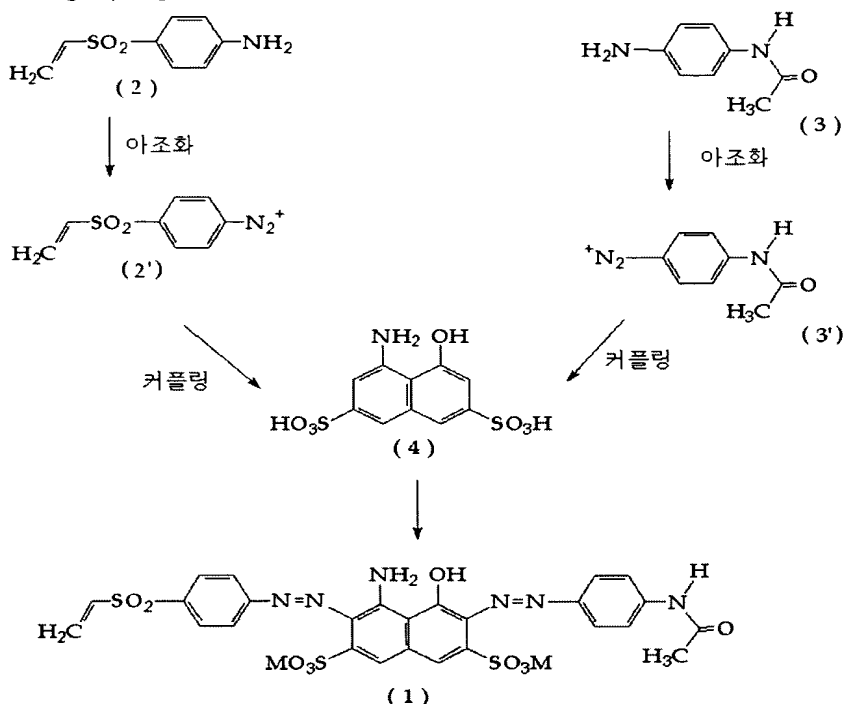
<18> 상기 화학식 1에서, M은 수소원자 또는 알칼리금속원자를 나타낸다.

<19> 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

<20> 본 발명은 폴리아미드 섬유의 고농도 염색 특히 검정색 염색에 가장 많이 사용되는 청색 염료로서, 폴리아미드 섬유의 아민 작용기와 반응하여 공유결합을 형성할 수 있는 반응기가 염료에 도입되어 있어 폴리아미드 섬유의 염색 또는 날염용으로 사용할 수 있는 반응성 청색 염료에 관한 것이다. 본 발명에 따른 신규 반응성 청색 염료는 상기 화학식 1에서 보이는 바와 같이, H-산을 염료의 중심모체로 하고 양쪽에 각각 4-아미노페닐-비닐설폰 반응기와 4-아세트아미노페닐 반응기가 치환된 구조를 가지고 있다.

<21> 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 신규 반응성 청색 염료의 제조방법을 간략히 나타내면 다음 반응식 1과 같다.

<22> 【반응식 1】



<23> 상기 반응식 1에서, M은 수소원자 또는 알칼리금속원자를 나타낸다.

<24> 상기 반응식 1에 따른 본 발명의 반응성 청색 염료의 제조방법은 다음과 같은 2단계 반응과정으로 구성된다: a) 상기 화학식 2로 표시되는 4-아미노페닐-비닐설포를 디아조화시킨 후에, 상기 화학식 4로 표시되는 1-나프톨-8-아미노-3,6-디설포산과 1차 커플링 반응시키는 과정, b) 상기 화학식 3으로 표시되는 4-아미노 아세트아닐리드를 디아조화시킨 후에, 상기 a)커플링 반응액에 첨가하여 2차 커플링 반응시켜 상기 화학식 1로 표시되는 반응성 청색 염료를 제조하는 과정.

<25> 상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물을 디아조화하는 반응은 0 ~ 5℃ 온도범위에서 아질산나트륨을 사용하는 조건으로 수행한다.

<26> 그리고, 상기 화학식 4로 표시되는 1-나프톨-8-아미노-3,6-디설포산의 C-2 및 C-7 위치에 반응성기를 도입하기 위한 커플링 반응은 1차 및 2차에 걸쳐 진행한다. 1차

커플링 반응에서는 상기 화학식 4로 표시되는 1-나프톨-8-아미노-3,6-디설폰산과 상기 화학식 2'로 표시되는 디아조 화합물을 5 ~ 10 °C 온도 및 pH 1.0 ~ 2.0의 강산성 분위기에서 수행하여, 상기 화학식 4로 표시되는 1-나프톨-8-아미노-3,6-디설폰산의 C-7 위치에 4-아미노페닐-비닐설폰기를 도입한다. 2차 커플링 반응에서는 상기한 1차 커플링 반응용액에 상기 화학식 3'로 표시되는 디아조 화합물을 첨가하고 5 ~ 10 °C 온도 및 pH 6.5 ~ 7.5의 염기성 분위기에서 수행하여, 상기 화학식 4로 표시되는 1-나프톨-8-아미노-3,6-디설폰산의 C-2 위치에 4-아세트아미노페닐기를 도입한다. 상기한 1차 및 2차 커플링 반응을 수행하므로써 비로서 본 발명이 목적하는 상기 화학식 1로 표시되는 반응성 청색 염색가 제조된다.

<27> 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명 하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<28> [실시예]

<29> (1) 4-아미노페닐-비닐설폰의 디아조화 및 1차 커플링 반응

<30> 비이커에 4-아미노페닐-비닐설폰 1.85 g(99%, 0.01 mol)과 물 25 mL를 넣고 교반하면서 얼음 중탕을 이용하여 5 °C까지 냉각하였다. 이 혼합물에 NaNO_2 3.67 mL(3 N, 0.011 mol)와 얼음 5 g 을 첨가한 다음 진한 염산 2.6 mL를 첨가하여 4-아미노페닐-비닐설폰의 디아조체를 얻었다. 과량의 HNO_2 는 소량의 설파믹산을 가하여 제거하였다.

<31> 별도의 또 다른 비이커에 1-나프톨-8-아미노-3,6-디설폰산 3.9 g(82%, 0.01 mol)과 물 40 mL를 첨가 혼합한 후 4N NaOH 수용액 2.5 mL로 중화(pH=7)하여 완전히 용해시켰

다. 이 수용액을 적가 용기(dropping funnel)에 넣어 상기에서 얻은 4-아미노페닐-비닐설펜의 디아조체 수용액에 0 ~ 5 °C의 온도를 유지하면서 적가하여 1차 커플링 반응을 완결하였다.

<32> $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 10.62(2H, br), 7.89(4H, br), 7.52(1H, s), 7.40~7.36(1H, d, 12Hz), 7.18~7.10(1H, dd, 9Hz, 6Hz), 6.36~6.30(1H, d, 18Hz), 6.21~6.18(1H, d, 9Hz)

<33> (2) 4-아미노 아세트아닐리드의 디아조화 및 2차 커플링 반응

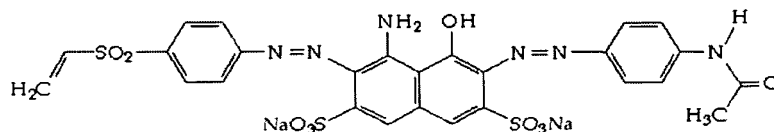
<34> 비이커에 4-아미노 아세트아닐리드 1.51 g(99%, 0.01 mol)과 물 25 mL를 넣고 교반하면서 얼음 중탕을 사용하여 5 °C까지 냉각하였다. 이 혼합물에 NaNO_2 3.67 mL(3 N, 0.011 mol)과 얼음 5 g을 첨가한 다음 진한 염산 2.6 mL를 첨가하여 4-아미노 아세트아닐리드의 디아조체를 얻었다. 과량의 HNO_2 는 소량의 설파믹산을 가하여 제거하였다.

<35> 상기한 4-아미노 아세트아닐리드의 디아조화 수용액을 상기의 1차 커플링 용액에 한꺼번에 가한 후 5 ~ 10 °C를 유지하면서 20% Na_2CO_3 수용액 12 mL를 서서히 적가하여 산성(pH=1.0~1.4)의 반응 혼합물의 pH를 6.5 까지 맞추면서 2차 커플링을 완결하였다. 반응의 완결은 TLC로 확인하였으며, 온도를 실온까지 올린 후 그대로 여과한 다음 건조시켜 본 발명이 목적하는 다음 화학식 1로 표시되는 반응성 청색 염료를 얻었다.

<36> $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 16.25(1H, s), 10.72(1H, s), 10.54(1H, s), 10.15(1H, s), 8.23~8.21(2H, d, J=6Hz), 7.98~7.96(2H, d, J=6Hz), 7.77~7.75(2H, d, J=6Hz),

7.44(1H, s), 7.35(1H, s), 7.21~7.16(1H, dd, J=6Hz, 12Hz), 6.39~6.35(1H, d, J=12Hz), 6.23~6.21(1H, d, J=6Hz), 2.06(3H, s)

<37>



(1)

<38> [비교예]

<39> (1) 4-아미노페닐-β-설페이트-에틸설펜의 디아조화 및 1차 커플링 반응

<40> 비이커에 4-아미노페닐-β-설페이트-에틸설펜 2.96 g(95%, 0.01 mol)과 물을 넣고 교반하면서 얼음 중탕을 사용하여 5 °C까지 냉각하였다. 이 혼합물에 NaNO₂ 3.67 mL(3N, 0.011mol)와 얼음 5 g을 첨가한 다음 진한 염산 2.6 mL를 첨가하여 4-아미노페닐-β-설페이트-에틸설펜의 디아조체를 얻었다. 과량의 HNO₂는 소량의 설파믹산을 가하여 제거하였다.

<41> 별도의 또 다른 비이커에 1-나프톨-8-아미노-3,6-디설펜산 3.9 g(82%, 0.01 mol)을 물 40 mL와 혼합한 후 4N NaOH 수용액 2.5 mL로 중화(pH=7)하여 완전히 용해시켰다. 이 수용액을 적가 용기에 넣어 상기에서 얻은 4-아미노페닐-비닐설펜의 디아조체 수용액에 0~5 °C의 온도를 유지하면서 적가하여 1차 커플링을 완결하였다.

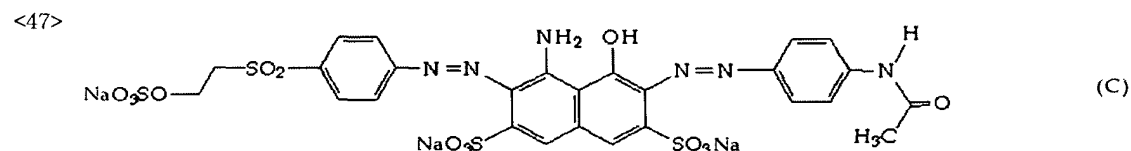
<42> ¹H-NMR(300MHz, DMSO-*d*₆) δ 11.76(1H, br), 10.58(2H, br), 7.95~7.92(4H, m), 7.52(1H, s), 7.36(1H, s, 1Hz), 7.27(1H, br), 4.00~3.95(2H, t, 6Hz, 9Hz), 3.68~3.63(2H, t, 6Hz, 9Hz).

<43> (2) 4-아미노 아세트아닐리드의 디아조화 및 2차 커플링 반응

<44> 비이커에 4-아미노 아세트아닐리드 1.51 g(99%, 0.01 mol)과 물 25 mL를 넣고 교반하면서 얼음 중탕을 사용하여 5 °C까지 냉각하였다. 이 혼합물에 NaNO_2 3.67 mL(3 N, 0.011 mol)와 얼음 5 g을 첨가한 다음 진한 염산 2.6 mL를 첨가하여 4-아미노 아세트아닐리드의 디아조체를 얻었다. 과량의 HNO_2 는 소량의 설파믹산을 가하여 제거하였다.

<45> 4-아미노 아세트아닐리드의 디아조화 수용액을 상기의 1차 커플링 용액에 한꺼번에 가한 후 5~10 °C를 유지하면서 20% Na_2CO_3 수용액 14 mL를 서서히 적가하여 산성(pH=1.0~1.4)의 반응혼합물의 pH를 6.5 까지 맞추면서 2차 커플링을 완결하였다. 반응의 완결은 TLC로 확인하였으며 반응완결 후 묶은 염산을 소량 넣어 반응혼합물의 pH를 4.5로 맞추고 소금 15 g을 서서히 첨가해서 염석을 하고 여과한 다음 건조시켜 다음 화학식 C로 표시되는 반응성 청색 염료를 얻었다.

<46> $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 16.25(1H, s), 10.73(1H, s), 10.56(1H, s), 10.21(1H, s), 8.23~8.21(2H, d, J=9Hz), 8.00~7.98(2H, d, J=9Hz), 7.78~7.75(2H, d, J=9Hz), 7.72~7.69(2H, d, J=9Hz), 7.47(1H, s), 7.38(1H, s), 4.01~3.97(2H, t, J=6Hz), 3.71~3.66(2H, t, J=6Hz), 2.06(3H, s).



<48> [염색실험예]

<49> 상기 실시예 및 비교예에서 합성한 반응성 청색 염료를 나일론에 침염 염색을 실시한 후 염착률과 세탁 및 일광견뢰도를 측정하였다. 염착률은 다음 수학적 식 1에 의해 산정하였다.

<50> 【수학적 식 1】 $\text{염착률}(\%) = (1 - A_1/A_0) \times 100$

<51> 상기 수학적 식 1에서, A_0 는 염색 전 염욕의 흡광도를 나타낸 것이고 A_1 는 염색과 수세 후 잔욕의 흡광도의 합을 나타낸다.

<52> 【표 1】

구 분		실시예	비교예
염착률 (%)	1% o.w.f.	89.4	80.4
	3% o.w.f.	83.1	73.4
세탁견뢰도 ^{a)} (등급)	1% o.w.f.	5	5
	3% o.w.f.	5	5
일광견뢰도 ^{b)} (등급)	1% o.w.f.	4-5	3-4
	3% o.w.f.	5	4-5
a. KS K 030 A-4			
b. KS K 0218 직사법으로 측정함			

<53> 상기 표 1에서 나타낸 바와 같이 4-아미노페닐-비닐설폰 반응기와 4-아세트아미노페닐 반응기가 동시에 도입된 본 발명의 반응성 청색 염료(실시예)를 이용하여 얻어진 염색물은, 4-아미노페닐-β-설페이트-에틸설폰 반응기를 가진 반응성 청색 염료(비교예)를 이용하여 얻어진 염색물에 비교하여 월등히 높은 염착율을 보여주고 있으며 세탁견뢰도에서는 차이가 없으나 일광견뢰도가 향상되었음을 알 수 있다.

<54> 한편, 본 발명의 반응성 청색 염료의 가시광선 흡수

스펙트럼($\lambda_{\max}=626.2\text{nm}$, $\epsilon_{\text{mole/l}}=5.6 \times 10^4$, $\epsilon_{\text{g/l}}=77.99$)을 CI Reactive Black 5의 가시광선 흡수 스펙트럼($\lambda_{\max}=598.8\text{ nm}$, $\epsilon_{\text{mole/l}}=3.7 \times 10^4$, $\epsilon_{\text{g/l}}=49.27$)과 비교하였다. 그

결과 λ_{\max} 는 보다 장파장($\Delta \lambda = 27.4 \text{ nm}$)으로 이동하였고 보다 높은 흡광도를 나타내었다. 따라서 본 발명에 속하는 반응성 청색 염료를 사용하여 나일론 제품을 염색 또는 날염할 경우, 경제적인 공정을 통하여 높은 색수율, 고착율, 내광 및 세탁 견뢰도 등의 고품격 염색을 얻을 수 있다.

【발명의 효과】

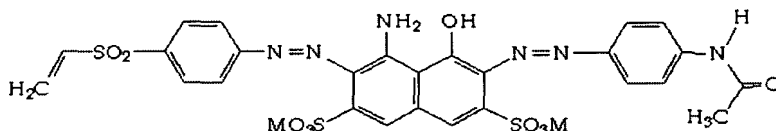
<55> 상술한 바와 같이, 본 발명의 반응성 청색 염료는 나일론 섬유의 아민작용기와 반응하여 공유결합을 형성할 수 있는 4-아미노페닐 비닐설폰 반응기를 염료에 도입함으로써 염착율과 세탁 견뢰도를 향상시킬 수 있고, 4-아세트아미노페닐기 도입으로 염료의 수용해도를 감소시킴으로써 염료 제조 후 분리 시 추가의 염이 필요하지 않으므로 고순도의 염료를 제조할 수 있고 폐수의 염의 농도를 낮출 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

4-아미노페닐 비닐설폰기와 4-아세트아미노페닐기가 동시에 도입되어 있는 것임을 특징으로 하는 다음 화학식 1로 표시되는 반응성 청색 염료 :

[화학식 1]

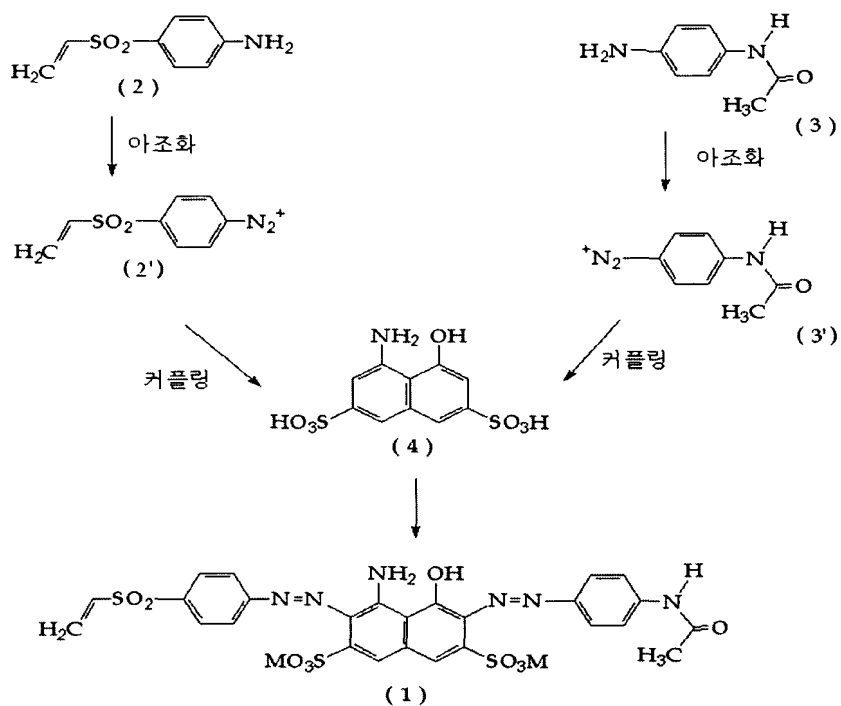


상기 화학식 1에서, M은 수소원자 또는 알칼리금속원자를 나타낸다.

【청구항 2】

a) 다음 화학식 2로 표시되는 4-아미노페닐-비닐설폰을 디아조화시킨 후에, 다음 화학식 4로 표시되는 1-나프톨-8-아미노-3,6-디설폰산과 1차 커플링 반응시키는 과정, 및

b) 다음 화학식 3으로 표시되는 4-아미노 아세트아닐리드를 디아조화시킨 후에, 상기 a)커플링 반응액에 첨가하여 2차 커플링 반응시켜 다음 화학식 1로 표시되는 반응성 청색 염료를 제조하는 과정이 포함되는 것을 특징으로 하는 반응성 청색 염료의 제조 방법 :



상기에서, M은 수소원자 또는 알칼리금속원자를 나타낸다.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 1차 커플링 반응은 5 ~ 10 °C 온도 및 pH 1.0 ~ 2.0의 조건에서 수행하고, 상기 2차 커플링 반응은 5 ~ 10 °C 온도 및 pH 6.5 ~ 7.5의 조건에서 수행하는 것을 특징으로 하는 반응성 청색 염료의 제조방법.